

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, Alexandria, VA on April 15, 2004 *Mary Lynne Carlisle*

Mary Lynne Carlisle

PATENT

Docket No. H 5316 PCT/US



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Application of:
Quellhorst et al.

Confirmation No. 2795

Serial No. 10/734,815

Examiner: Unknown

Filed: 12/11/2003

Art Unit: Unknown

Title: ANTICORROSIVE AGENT AND CORROSION PROTECTION PROCESS FOR METAL SURFACES

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop Missing Parts
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Transmitted herewith is the certified priority document DE 101 31 723.9, filed June 30, 2001.

Respectfully submitted,

Stephen D. Harper

RN 33,243

Attorney for Applicant

(610) 278-4927

Henkel Corporation
Law Department
2200 Renaissance Blvd, Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

/mlc



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 31 723.9

Anmeldetag: 30. Juni 2001

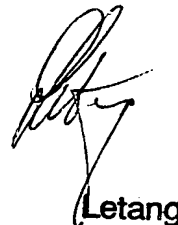
Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Korrosionsschutzmittel und Korrosionsschutz-
verfahren für Metalloberflächen

IPC: C 23 F, C 23 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 28. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Letang

Henkel KGaA
Dr. Endres / KK
29.06.2001

Patentanmeldung

H 5316

"Korrosionsschutzmittel und Korrosionsschutzverfahren für Metalloberflächen"

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen. Ein Aspekt der Erfindung besteht darin, auf der blanken Metalloberfläche eine korrosionsschützende Schicht abzuscheiden. Ein zweiter Aspekt der Erfindung besteht darin, die korrosionsschützende Wirkung einer bereits auf der Metalloberfläche abgeschiedenen Korrosionsschutzschicht zu verstärken. Dabei liegt ein besonderes Merkmal der Erfindung darin, daß keine toxischen Schwermetalle wie beispielsweise Chrom oder Nickel verwendet werden müssen.

Für die Abscheidung korrosionsschützender Schichten auf blanken Metalloberflächen bzw. die Nachspülung bereits beschichteter Metalloberflächen zur Erhöhung des Korrosionsschutzes besteht ein umfangreicher Stand der Technik. Im folgenden sind einige Beispiele für Dokumente aufgeführt, die insbesondere die chromfreie Behandlung von Aluminiumoberflächen zum Gegenstand haben. Der hierbei gebrauchte Begriff „Konversionsbehandlung“ sagt aus, daß Komponenten der Behandlungslösung mit der Metalloberfläche chemisch reagieren, wodurch eine Korrosionsschutzschicht entsteht, in die sowohl Komponenten der Behandlungslösung als auch Metallatome aus der Metalloberfläche eingebaut sind.

Die chromfreie Konversionsbehandlung von Aluminiumoberflächen mit Fluoriden von Bor, Silicium, Titan oder Zirkonium allein oder in Verbindung mit organischen Polymeren ist zur Erzielung eines permanenten Korrosionsschutzes und zur Erzeugung einer Grundlage für eine anschließende Lackierung prinzipiell bekannt:

Die **US-A-5 129 967** offenbart Behandlungsbäder für eine No-Rinse-Behandlung (dort als "dried in place conversion coating" bezeichnet) von Aluminium, enthaltend

- a) 10 bis 16 g/l Polyacrylsäure oder deren Homopolymere,
- b) 12 bis 19 g/l Hexafluorozirkonsäure,
- c) 0,17 bis 0,3 g/l Fluorwasserstoffsäure und
- d) bis zu 0,6 g/l Hexafluorotitansäure.

EP-B-8 942 offenbart Behandlungslösungen, vorzugsweise für Aluminiumdosen, enthaltend

- a) 0,5 bis 10 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon und
- b) 0,2 bis 8 g/l an mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , wobei der pH-Wert der Lösung unterhalb von 3,5 liegt,

sowie ein wäßriges Konzentrat zum Wiederauffrischen der Behandlungslösung enthaltend

- a) 25 bis 100 g/l Polyacrylsäure oder eines Esters davon,
- b) 25 bis 100 g/l von mindestens einer der Verbindungen H_2ZrF_6 , H_2TiF_6 und H_2SiF_6 , und
- c) eine Quelle freier Fluoridionen, die 17 bis 120 g/l freies Fluorid liefert.

DE-C-19 33 013 offenbart Behandlungsbäder mit einem pH-Wert oberhalb 3,5, die neben komplexen Fluoriden des Bors, Titans oder Zirkoniums in Mengen von 0,1 bis 15 g/l, bezogen auf die Metalle, zusätzlich 0,5 bis 30 g/l Oxidationsmittel, insbesondere Natriummetanitrobenzolsulfonat enthalten.

DE-C-24 33 704 beschreibt Behandlungsbäder zur Erhöhung der Lackhaftung und des permanenten Korrosionsschutzes auf u.a. Aluminium, die 0,1 bis 5 g/l

Polyacrylsäure oder deren Salze oder Ester sowie 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO_2 , enthalten können. Die pH-Werte dieser Bäder können über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der pH bei 6 - 8 liegt.

US-A-4 992 116 beschreibt Behandlungsbäder für die Konversionsbehandlung von Aluminium mit pH-Werten zwischen etwa 2,5 und 5, die mindestens drei Komponenten enthalten:

- a) Phosphationen im Konzentrationsbereich zwischen $1,1 \times 10^{-5}$ bis $5,3 \times 10^{-3}$ mol/l entsprechend 1 bis 500 mg/l,
- b) $1,1 \times 10^{-5}$ bis $1,3 \times 10^{-3}$ mol/l einer Fluorosäure eines Elements der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si (entsprechend je nach Element 1,6 bis 380 mg/l) und
- c) 0,26 bis 20 g/l einer Polyphenolverbindung, erhältlich durch Umsetzung von Poly(vinylphenol) mit Aldehyden und organischen Aminen.

Dabei ist ein Molverhältnis zwischen der Fluorosäure und Phosphat von etwa 2,5 : 1 bis etwa 1 : 10 einzuhalten.

DE-A-27 15 292 offenbart Behandlungsbäder für die chromfreie Vorbehandlung von Aluminiumdosen, die mindestens 10 ppm Titan und/oder Zirkon, zwischen 10 und 1000 ppm Phosphat und eine zur Bildung komplexer Fluoride des vorhandenen Titans und/oder Zirkons ausreichenden Menge Fluorid, mindestens jedoch 13 ppm, enthalten und pH-Werte zwischen 1,5 und 4 aufweisen.

WO 92/07973 lehrt ein chromfreies Behandlungsverfahren für Aluminium, das als wesentliche Komponenten in saurer wäßriger Lösung 0,01 bis etwa 18 Gew.-% H_2ZrF_6 und 0,01 bis etwa 10 Gew.-% eines 3-(N-C₁₋₄alkyl-N-2-hydroxyethylaminomethyl)-4hydroxystyrol-Polymers verwendet. Fakultative Komponenten sind 0,05 bis 10 Gew.-% dispergiertes SiO_2 , 0,06 bis 0,6 Gew.-% eines Lösevermittlers für das Polymer sowie Tensid.

Trotz dieses hier nur in Auszügen wiedergegebenen umfangreichen Stands der Technik besteht immer noch ein Bedarf nach verbesserten Mitteln und Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von Metalloberflächen.

Die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE 100 05 113 basiert auf der Erkenntnis, daß Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung aufweisen. In einem ersten Aspekt betrifft diese Erfindung ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer Metalloberfläche, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Metalloberfläche mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird. Dabei kann in einer ersten Ausführungsform der Erfindung die Metalloberfläche zunächst einer Konversionsbehandlung nach dem Stand der Technik unterzogen werden, beispielsweise einer Zink- oder Eisenphosphatierung, einer Konversionsbehandlung mit Fluorosäuren von Metallen, beispielsweise von Titan, Zirkon oder Hafnium oder auch von Bor oder Silicium, oder einer Behandlung mit einer Lösung oder Suspension eines organischen Polymers, das keine Vinylpyrrolidoneinheiten enthält. Beispiele solcher Polymere sind in der einleitend zitierten Literatur erwähnt.

Eine alternative Ausführungsform der zitierten Erfindung besteht darin, daß die Metalloberfläche mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird, während sie einer Konversionsbehandlung unterzogen wird. In diesem Falle ist also ein Homo- oder Copolymer in der Behandlungslösung vorhanden, mit der auf der Metalloberfläche eine Konversionsschicht erzeugt wird. Die Behandlungslösung zum Erzeugen der Konversionsschicht kann beispielsweise Phosphorsäure oder deren Anionen enthalten. Weiterhin können in der Behandlungslösung zweiwertige Kationen wie beispielsweise Zink und/oder Mangan vorhanden sein. Ein besonderes Beispiel einer derartigen Behandlungslösung zum Erzeugen einer Konversionsschicht ist eine Zinkphosphatierlösung, die auf der Metalloberfläche eine kristalline Schicht von zinkhaltigen Metallphosphaten erzeugt. Die Behandlungslösung kann jedoch auch Phosphorsäure und/oder deren Anionen, jedoch keine zweiwertigen Metalle enthalten. Ein Beispiel hierfür ist eine Eisenphosphatierlösung, die auf einer

Metalloberfläche, insbesondere einer eisenhaltigen Oberfläche, eine im wesentlichen nichtkristalline Schicht von Metallphosphaten und/oder Metalloxiden erzeugt. Die Anwesenheit von Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon in einer derartigen Behandlungslösung verbessert den Korrosionsschutz, der durch die Konversionsschicht erzielt wird. Dies gilt auch, wenn die Behandlungslösung außer Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon als Konversionsschichtbildende Komponente Fluorosäuren und/oder komplexe Fluoride von Metallen und Halbmetallen wie Bor, Silicium, Titan, Zirkon und/oder Hafnium enthält.

Gemäß der vorstehend zitierten DE 100 05 113 enthält die anwendungsfertige Lösung zur Behandlung von Metalloberflächen vorzugsweise zwischen 0,05 und 200 g/l eines Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon. Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, den Gegenstand der DE 100 05 113 hinsichtlich Effizienz des Chemikalieneinsatzes zu verbessern.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel zur Behandlung von Metalloberflächen, das Phosphorsäure und/oder mindestens eine Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie ein Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als gebrauchsfertige Anwendungslösung vorliegt, die

a) 0,02 bis 20 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie

b) 10 bis 49,9 mg/l eines Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon enthält.

Bei Anwesenheit von Phosphorsäure stellt das Mittel zur Behandlung von Metalloberflächen eine Phosphatierlösung dar. Enthält diese keine Ionen zweiwertiger Metalle wie beispielsweise Zink und/oder Mangan, liegt sie als sogenannte „nichtsichtbildende“ Phosphatierlösung, beispielsweise in Form einer Eisenphosphatierlösung vor. Zink und/oder Mangan enthaltende Phosphatierlösungen, die beispielsweise 0,3 bis 2 g/l Zinkionen und erwünschtenfalls zusätzlich oder anstelle hiervon etwa die gleiche Konzentration

an Manganionen enthalten, sind auf dem Gebiet der Konversionsbehandlung als sogenannte „schichtbildende“ Phosphatierlösungen bekannt. Zusammen mit Phosphorsäure oder an deren Stelle kann die Behandlungslösung auch eine oder mehrere Fluorosäuren eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si enthalten. Je nach eingestelltem pH-Wert der Lösung liegen sowohl Phosphorsäure als auch die genannten Fluorosäuren teilweise in Form ein- oder mehrfach negativ geladener Anionen vor. Das Verhältnis von Säureanionen zu undissoziierter Säure hängt von der Protolysekonstante der jeweiligen Säure und von dem aktuell eingestellten pH-Wert ab. Diese Erscheinung ist allgemein als Säure-Base-Gleichgewicht bekannt. Außer den genannten essentiellen Komponenten enthalten die Mittel Wasser sowie erwünschtenfalls weitere Wirk- oder Hilfsstoffe zum Einstellen des pH-Werts, zur Erhöhung der Korrosionsschutzwirkung, zum Verbessern der Applizierbarkeit und möglicherweise für weitere Zwecke.

Sofern die erfindungsgemäßen Mittel Copolymere von Vinylpyrrolidon enthalten, können diese Copolymere außer Vinylpyrrolidon eines oder mehrere andere Monomere enthalten. Sie können also beispielsweise als Copolymere aus 2 Komponenten oder als Copolymere aus 3 Komponenten (= Terpolymere) vorliegen. Weiterhin können Mischungen von Homo- und zweikomponentigen Copolymeren, Homo- und Terpolymeren oder zweikomponentigen Copolymeren und Terpolymeren eingesetzt werden.

Das anwendungsfertige Mittel kann durch das Verdünnen eines Konzentrats erhalten werden, das Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 05 113 ist. Je nach spezieller Zusammensetzung kann es sein, daß Konzentrate, die bereits alle Wirkstoffe enthalten, nicht hinreichend lange lagerstabil sind. In diesen Fällen ist es vorzuziehen, die Konzentrate in mindestens zwei Komponenten aufzuteilen, die jeweils ausgewählte Komponenten des anwendungsfertigen Korrosionsschutzmittels enthalten. Beispielsweise kann es empfehlenswert sein, daß eine Komponente des Konzentrats zumindest überwiegend die anorganischen Bestandteile des Mittels enthält, während zumindest eine andere Komponente des Konzentrats die organischen Polymeren

enthält. Die beiden Komponenten des Konzentrats können dann unterschiedliche pH-Werte aufweisen, wodurch die Lagerstabilität der Konzentratkomponenten erhöht werden kann. Zum Herstellen bzw. zum Auffrischen des Mittels in seiner Anwendungsform werden die einzelnen Komponenten des Konzentrats mit Wasser so weit verdünnt, daß die Wirkstoffe im erwünschten Konzentrationsbereich vorliegen. Dabei kann es erforderlich werden, den pH-Wert durch Zugabe einer Säure bzw. einer Lauge auf den gewünschten Bereich einzustellen.

Bevorzugte Konzentrationsbereiche für die Wirkstoffe a) und b) in der Anwendungslösung sind: Im Falle von Phosphorsäure bzw. Phosphationen 5 bis 20 g/l, insbesondere 8 bis 16 g/l Phosphationen, im Falle der Fluorosäuren eine derartige Menge, daß Zr, Ti, Hf und/oder Si bezogen auf diese Elemente in einer Konzentration im Bereich zwischen 20 und 1 000 mg/l, insbesondere 50 bis 400 mg/l vorliegen. Die Konzentration der Polymere oder Copolymere von Vinylpyrrolidon in der Anwendungslösung liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 45 mg/l.

Als Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon kommen beispielsweise die in Tabelle 1 aufgelisteten Polymere bzw. Polymere der dort angeführten Monomere in Betracht.

Tabelle 1: Beispiele für Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon

Bezeichnung	Handelsname bzw. Hersteller
Vinylpyrrolidon, Homopolymer	Luviskol [®] , BASF / ISP
Vinylpyrrolidon/Vinylacetat	Luviskol [®] , BASF / ISP
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam	Luvitec [®] , BASF
Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol	Luvitec [®] , BASF
Vinylpyrrolidon/Vinylimidazoliummethysulfat	Luvitec, BASF
Vinylpyrrolidon/Na-methacrylat	Luvitec [®] , BASF
Vinylpyrrolidon/Olefine	ISP [®] , Antaron
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISP [®]
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminopropylmethacrylamid	ISP [®] , Styleze
Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat Ammoniumsalz	ISP [®] , Gafquat
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISP [®]
Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid	ISP [®] , Gafquat
Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam/Dimethylaminoethylmethacrylat	ISP [®] , Advantage
Vinylpyrrolidon/Styrol	ISP [®] , Antara

Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Erhöhung des Korrosionsschutzes weitere Übergangsmetallionen wie beispielsweise Ionen der Elemente Zink, Mangan, Cer oder Vanadium oder auch Flußsäure bzw. freie Fluoride enthalten. Auch die Gegenwart von Chrom- oder Nickelionen kann prinzipiell Vorteile bieten. Aus Gründen des Arbeits- und Umweltschutzes verzichtet man jedoch vorzugsweise auf den Zusatz von Chrom- oder Nickelionen. Demgemäß besteht

eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darin, daß das Mittel frei ist von Nickel und Chrom. Dies bedeutet, daß diese Metalle bzw. ihre Verbindungen dem Mittel nicht absichtlich zugesetzt werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß aus dem Behältermaterial oder aus den zu behandelnden Oberflächen wie beispielsweise Stahllegierungen Ionen von Nickel und/oder Chrom in geringer Konzentration in das Mittel (die Behandlungslösung) gelangen. Jedoch wird in der Praxis erwartet, daß die Konzentrationen von Nickel und/oder Chrom in der anwendungsfertigen Behandlungslösung nicht höher als etwa 10 ppm sind.

Das erfindungsgemäße anwendungsfertige Mittel weist vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 und insbesondere im Bereich von 2 bis 5,5 auf. Dies bedeutet, daß die Fluorosäuren der Elemente Zr, Ti, Hf oder Si je nach pH-Wert und Protolysekonstanten teilweise in Form der freien Säuren, teilweise jedoch in Form ihrer Säureanionen vorliegen. Daher ist es unerheblich, ob diese Fluorosäuren als solche oder in Form ihrer Salze eingesetzt werden. Weiterhin können säurelösliche Verbindungen von Zr, Ti, Hf oder Si sowie Flußsäure oder lösliche Fluoride getrennt zugegeben werden, da sich hieraus die Fluoroanionen der genannten Elemente bilden. Je nach Einsatzart muß der pH-Wert durch Zugabe von Säure wie beispielsweise die freien Fluorosäuren der genannten Elemente, jedoch beispielsweise auch Flußsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure oder durch Zugabe einer Base wie beispielsweise Alkalimetallcarbonatlösung, Alkalimetallhydroxidlösung oder Ammoniak auf den erwünschten Bereich eingestellt werden.

Wegen der besonders guten Korrosionsschutzwirkung von Homo- oder Copolymeren von Vinylpyrrolidon, die Caprolactamgruppen enthalten, enthält das erfindungsgemäße Mittel in einer speziellen Ausführungsform Homo- oder Copolymere von Vinylpyrrolidon, die Caprolactamgruppen enthalten.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung liegt in einem Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, wobei man die Metalloberflächen, die erwünschtenfalls bereits eine Korrosionsschutzschicht tragen können, mit dem vorstehend beschriebenen Mittel in Berührung bringt. Die Metalloberflächen können beispielsweise

ausgewählt sein aus Oberflächen von Stahl, verzinktem Stahl (elektrolytisch oder schmelztauchverzinkt), legierungsverzinktem Stahl, Aluminium oder Magnesium. Dabei liegen die Metalle Aluminium und Magnesium in der Regel nicht in reiner Form, sondern als Legierungen mit anderen Elementen wie beispielsweise Lithium, Zink, Kupfer, Silicium, Magnesium (im Falle von Aluminiumlegierungen) oder Aluminium (im Falle von Magnesiumlegierungen) vor. Insbesondere ist das Verfahren zur Behandlung von Oberflächen solcher Metalle konzipiert, die im Fahrzeugbau, in der Haushaltsgeräteindustrie, im Architektur- oder Einrichtungsbereich verwendet werden.

Dabei können solche Metalloberflächen behandelt werden, die noch keine Korrosionsschutzschicht aufweisen. Durch das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren wird dann eine korrosionsschützende Beschichtung erzeugt, die gleichzeitig die Haftung eines ggf. später aufzubringenden organischen Überzugs wie beispielsweise eines Lacks verbessert. Es können jedoch auch solche Metalloberflächen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden, die bereits eine vorgebildete Korrosionsschutzschicht aufweisen. In diesem Falle wird die Korrosionsschutzwirkung dieser bereits aufgetragenen Korrosionsschutzschicht weiter verbessert. Beispielsweise eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Nachbehandlung von Metalloberflächen, die eine röntgenamorphe oder kristalline Beschichtung aufweisen, wie sie beispielsweise durch eine nichtschichtbildende oder eine schichtbildende Phosphatierung, beispielsweise eine schichtbildende Zinkphosphatierung, erzeugt werden. Die erfindungsgemäße Behandlung derartiger vorbehandelter Metalloberflächen führt dazu, daß bei der Vorbehandlung verbliebene Poren in der ersten Korrosionsschutzschicht geschlossen werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren können die Metalloberflächen beispielsweise durch Aufspritzen oder Eintauchen mit der Behandlungslösung in Kontakt gebracht werden. In diesem Falle sieht man vorzugsweise vor, daß die Behandlungslösung nach einer Einwirkungsdauer, die beispielsweise im Bereich zwischen 30 Sekunden und 5 Minuten liegen kann, mit Wasser abgespült wird. Alternativ kann die Behandlungslösung mit der Metalloberfläche im sogenannten

No-Rinse-Verfahren in Kontakt gebracht werden. Hierbei wird die Behandlungslösung entweder auf die Metalloberfläche aufgesprüht oder durch Auftragswalzen auf die Oberfläche übertragen. Danach erfolgt nach einer Einwirkungsdauer, die beispielsweise im Bereich von 2 bis 20 Sekunden liegen kann, ohne weitere Zwischenspülung ein Eintrocknen der Behandlungslösung. Dies kann beispielsweise in einem beheizten Ofen erfolgen.

Für das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren weist die Behandlungslösung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 auf, wobei je nach Substrat und Applikationsart sowie Einwirkungsdauer engere pH-Bereiche bevorzugt sein können. Beispielsweise stellt man den pH-Wert zur Behandlung blanker Metalloberflächen vorzugsweise auf den Bereich von 2 bis 6, bei Behandlung von Aluminiumoberflächen insbesondere auf den Bereich von 2 bis 4; bei Behandlung von Stahl, Zink oder verzinktem Stahl insbesondere auf den Bereich von 3 bis 5 ein. Bereits vorbehandelte Metalloberflächen, die beispielsweise eine Phosphatschicht tragen, werden vorzugsweise mit einer Behandlungslösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3,5 bis 5 in Kontakt gebracht. Die Temperatur der Behandlungslösung bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann allgemein zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt der Behandlungslösung liegen, wobei aus praktischen Gründen Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur oder darüber bevorzugt sind. Beispielsweise kann die Behandlungslösung eine Temperatur im Bereich von 15 bis 60 °C und insbesondere von 20 bis 45 °C aufweisen.

Das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren stellt einen Teilschritt in einer ansonsten auf dem betroffenen Gebiet üblichen Abfolge von Verfahrensschritten dar. Beispielsweise werden die zu behandelnden Metalloberflächen üblicherweise vor der erfindungsgemäßen Behandlung mit einer üblichen Reinigungslösung gereinigt. Der Reinigungsschritt kann jedoch entfallen, wenn die zu behandelnden Metalloberflächen unmittelbar vor der erfindungsgemäßen Behandlung beschichtet, beispielsweise verzinkt, oder einer Konversionsbehandlung, beispielsweise einer Phosphatierung, unterzogen wurden. Nach der erfindungsgemäßen Behandlungsstufe werden die Metalloberflächen

üblicherweise mit einem organischen Überzug, beispielsweise einem Lack versehen. Die kann beispielsweise ein Pulverlack oder ein elektrolytisch, insbesondere kathodisch, abscheidbarer Tauchlack sein.

Eine bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugte Verfahrensfolge besteht darin, daß man die Metalloberfläche mit einer wäßrigen Lösung einer Säure behandelt, bevor man sie zum Erzeugen einer Konversionschicht, also während einer Konversionsbehandlung, mit dem vorstehend beschriebenen Mittel in Kontakt bringt. Der vorgeschaltete Verfahrensschritt, die Metalloberfläche vor der Konversionsbehandlung mit einer wäßrigen Lösung einer Säure zu behandeln, wird in der Technik auch als „saure Beize“ oder „Beizpassivierung“ bezeichnet. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge können hierfür Säuren eingesetzt werden, die üblicherweise zur sauren Beize bzw. Beizpassivierung verwendet werden. Ein Beispiel hierfür ist Phosphorsäure.

Anwendungsbeispiele: Anwendung als Konversionsbehandlung

Beispiel 1: Konversionsverfahren mit vorhergehender Beizpassivierung

Substrate: Schmelztauchverzinkter Stahl (HDG), elektrolytisch verzinkter Stahl (EG), Aluminium (AC120), kaltgewalzter Stahl (CRS)

Prozessfolge (Spritzapplikation):

1. Reinigung: Ridoline^R 1570, 3 %; 82 Sekunden, 55 °C
 Ridosol^R 1270, 0,3 % (kommerzielle Metallreiniger der Anmelderin)
2. Spüle vollentsalztes Wasser
3. Beizpassivierung: Phosphorsäure, 0,23 %, 82 Sekunden

4. Spüle VE Wasser
5. Konversionsbehandlung: 108 Sekunden; 30 °C, mit einer wäßrigen Lösung enthaltend
 H_2ZrF_6 -Säure (45 %ig; 1,38 g/l)
 Vinylpyrrolidon/ Vinylcaprolactam-Polymer (37 mg/l Feststoff)
6. Spüle vollentsalztes Wasser
7. Trocknen: Pressluft
8. Lackieren: bleifreier kathodischer Tauchlack (BASF CG 310),
 Lackdicke 20-23 μm

Beispiel 2: Prozessfolge wie oben jedoch ohne die Schritte 3 und 4.

Korrosionstest:

Verzinkte Substrate: Lackhaftung nach Salzwasserlagerung
 Aluminium Kupferbeschleunigter Salzsprühtest CASS DIN 50021, 10
 Tage
 Stahl Salzsprühtest SS DIN 50021, 21 Tage

Ergebnisse: Unterwanderung am Ritz (halbe Ritzbreite): U/2 in mm; Ergebnisse des Steinschlagtests für Lackhaftung (K-Wert, K = 1: beste Lackhaftung, K = 10: schlechteste Lackhaftung))

Beispiel	CRS	HDG	EG	AC120
	U/2 mm	K	K	U/2 mm
Mit Schritt 3, 4	0,7	8	9	0,8
Ohne Schritt 3, 4	1,6	10	10	0,9

Beispiel 3: Konversionsverfahren mit anschließender Pulverlackierung (verzinkte Stähle) mit Copolymer-Mischungen

Substrate: CRS, EG, HDG

Prozessfolge (Tauchapplikation):

1. Reinigung: Ridoline^R 1570, 2 %; Ridosol^R 1237, 0,3 %; 5 Minuten;
55 °C → (kommerzielle Metallreiniger der Anmelderin)
2. Spüle vollentsalztes Wasser
3. Konversionsbehandlung: 180 Sekunden; 30 °C, mit einem der folgenden Badansätze

H_2ZrF_6 -Säure (45 %ig; 1,38 g/l)
 Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam-Copolymer (=P_a)+
 Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Copolymer (=P_b)
 (37 mg/l Feststoffgehalt)
4. Spüle vollentsalztes Wasser
5. Trocknen: Pressluft
6. Lackieren: Polyester PES 5807/RAL 5009 GL (TIGC-frei), Firma Herberts); ca. 60-80 µm

Korrosionstest:

Neutraler Salzsprühtest DIN 50021 SS, 21 Tage

Ergebnisse: Lackunterwanderung am Ritz, halbe Ritzbreite; Lackhaftung gemäß Gitterschnitttest

Beispiel	Unterwanderung	Gitterschnitt (Skala 0 bis 5)
CRS	1,7 mm	0
EG	2,5 mm	0
HDG	1,8 mm	0

Die Polymerverhältnisse können zum Beispiel variiert werden zwischen Homo- und/oder Copolymeren $P_a\% = 100\% - P_b\%$ mit $P_a > 0$.

Beispiel 4: Konversionsverfahren mit Copolymer-Mischungen (Pulverlackierung)**Substrat: CRS****Prozessfolge (Tauchapplikation):**

1. Reinigung: Ridoline 1570, 2 %; Ridosol 1237, 0,3 %;
 5 Minuten, 55 °C
2. Spüle Vollentsalztes Wasser
3. Konversionsbehandlung 180 s; 30 °C mit einem der Badansätze gemäß
 nachstehender Tabelle
 H₂ZrF₆-Säure (45 %ig; 1,38 g/l)
 + Vinylpyrrolidon/Vinylcaprolactam-Copolymer (=P_b)+
 Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Copolymer (=P_a)
 (22 mg/l Feststoffgehalt)
4. Spüle Vollentsalztes Wasser
5. Trocknen: Pressluft
6. Lackieren: Polyester PES 5807/RAL 5009 GL (TIGC-frei), Firma
 Herberts; ca. 60-80 µm

Korrosionstest:**Neutraler Salzsprühtest DIN 50021 SS, 21 Tage**

Polymer	Unterwanderung
100 % P _a	3,9 mm
70 % P _a	2,3 mm

Patentansprüche

1. Mittel zur Behandlung von Metalloberflächen, das Phosphorsäure und/oder mindestens eine Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie ein Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als gebrauchsfertige Anwendungslösung vorliegt, die
 - a) 0,02 bis 20 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie
 - b) 10 bis 49,9 mg/l eines Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon enthält.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es frei ist von Nickel und Chrom.
3. Mittel nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon Caprolactamgruppen enthält.
4. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einem Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in Kontakt bringt, während sie einer Konversionsbehandlung unterzogen werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberfläche mit einer wäßrigen Lösung einer Säure behandelt, bevor man sie mit einem Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in Kontakt bringt.
6. Verfahren zur Behandlung von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einem Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in Kontakt bringt, nachdem sie einer

Konversionsbehandlung unterzogen wurden.

Zusammenfassung

Mittel und Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung einer Metalloberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloberfläche mit einem Homo- oder Copolymer von Vinylpyrrolidon in Kontakt gebracht wird, wobei die Anwendungslösung

- a) 0,02 bis 20 g/l Phosphorsäure und/oder mindestens einer Fluorosäure eines oder mehrerer Elemente der Gruppe Zr, Ti, Hf und Si oder jeweils deren Anionen sowie
- b) 10 bis 49,9 mg/l eines Homo- oder Copolymers von Vinylpyrrolidon enthält.